

学校编码: 10384  
学 号: 200325067

分类号\_\_ 密级\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂在生物柴油原料脱  
酸中的应用研究

Study on  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  Solid Acid Catalyst for FFA  
reduction in the Biodiesel Production

方荣谦

指导教师姓名: 杨 乐 夫 副教授

蔡 俊 修 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2006 年 月

论文答辩日期: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2006 年 7 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：方荣谦

2006 年 7 月 1 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在          年解密后适用本授权书。

2、不保密（    ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：      年    月    日

导师签名：

日期：      年    月    日

# 目 录

摘 要 .....	I
ABSTRACT .....	II
第一章 绪论 .....	1
第一节 生物柴油的前景及合成研究进展.....	1
第二节 生物柴油的合成研究进展.....	3
1.2.1 掺和法.....	4
1.2.2 微乳化法.....	4
1.2.3 高温裂解法.....	4
1.2.4 酯交换反应法.....	5
第三节 生物柴油原料脱酸步骤的必要性.....	6
第四节 生物柴油原料脱酸的研究进展.....	7
1.4.1 几种脱酸技术简介.....	7
1.4.2 液态酸催化剂的应用.....	9
1.4.3 固体酸催化剂的应用.....	9
第五节 固体酸催化剂在生物柴油脱酸中的应用.....	14
1.5.1 酯化反应.....	14
1.5.2 固体酸在催化酯化反应中的应用.....	16
1.5.3 固体超强酸在催化酯化反应中的应用.....	19
第六节 本课题研究目的与论文设计.....	22
1.6.1 研究目的.....	22
1.6.2 实验原理及设计.....	22
1.6.3 实验方案.....	22
参考文献 .....	23
第二章 几种反应体系在油脂脱酸中的催化性能比较 .....	28
第一节 前言 .....	28
第二节 催化剂制备及其催化酯化反应活性评价.....	28
2.2.1 主要实验原料试剂.....	28
2.2.2 主要实验仪器及设备.....	29
2.2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂的制备 .....	30
2.2.4 催化剂活性评价.....	30

第三节 甲醇为酯化剂的反应体系.....	32
2.3.1 以硫酸为催化剂的酯化反应.....	32
2.3.2 以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸为催化剂的酯化反应 .....	36
第四节 硫酸为催化剂的反应体系.....	38
2.4.1 甲醇体系里的酯化反应.....	38
2.4.2 甘油体系里的酯化反应.....	38
第五节 正丁醇作为酯化剂的反应体系.....	40
本章小结 .....	41
参考文献 .....	42
第三章 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸的制备及在甘油体系的催化性能评价.....	44
第一节 前言 .....	44
第二节 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的各种制备 .....	44
3.2.1 双流共沉淀法.....	44
3.2.2 含硅 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备 .....	44
3.2.3 不同煅烧温度固体酸的制备.....	45
3.2.4 不同硫酸浓度浸渍的固体酸的制备.....	45
3.2.5 常温制备单斜 $\text{ZrO}_2$ 法制备 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .....	45
3.2.6 水热法制备 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .....	45
第三节 工艺参数对反应的影响.....	46
3.3.1 反应温度的影响.....	46
3.3.2 醇油比的影响.....	47
3.3.3 催化剂用量的影响.....	48
3.3.4 反应时间的影响.....	48
3.3.5 含水量的影响.....	49
第四节 不同催化剂前体制备方法的对固体酸催化性能的影响.....	52
3.4.1 不同 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 处理方法的影响.....	52
3.4.2 不同 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 制备方法的影响.....	53
第五节 不同含硅量固体酸的催化性能比较.....	54
第六节 煅烧温度对固体酸性质及催化性能的影响.....	55
第七节 不同浓度硫酸浸渍对固体酸催化性能的影响.....	56
第八节 原料脱酸后酯交换生产生物柴油.....	57
3.8.1 以月桂酸—大豆油混合液作原料.....	57
3.8.2 以地沟油为原料.....	57

本章小结 .....	59
参考文献 .....	60
<b>第四章 <math>\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2</math> 固体酸催化剂的表征与研究.....</b>	<b>61</b>
第一节 前言 .....	61
第二节 催化剂表征方法简介.....	61
4.2.1 催化剂的物相和表面分析 .....	61
4.2.2 IR 分析.....	62
4.2.3 TG-DTA 分析 .....	62
4.2.4 催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD 表征.....	62
第三节 结果与讨论 .....	63
4.3.1 XRD 分析 .....	63
4.3.2 IR 分析.....	68
4.3.3 BET 比表面积表征 .....	70
4.3.4 SEM 表征 .....	71
4.3.5 TEM 表征 .....	76
4.3.6 TG-DTA 分析 .....	76
4.3.7 $\text{NH}_3$ -TPD 表征.....	81
本章小结 .....	88
参考文献 .....	89
<b>第五章 结论 .....</b>	<b>91</b>
硕士在学期间发表的论文 .....	92
致 谢 .....	93

# CONTENT

<b>ABSTRACT (CHINESE)</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT (ENGLISH)</b> .....	<b>II</b>
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 The Development of Biodiesel</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 The Development of Biodiesel Synthesis Method</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Dilution .....	4
1.2.2 Emulsification .....	4
1.2.3 Pyrogenation .....	4
1.2.4 Transesterification .....	5
<b>1.3 The Importance of FFA Reduction to Biodiesel</b> .....	<b>6</b>
<b>1.4 The Development of FFA Reduction Method</b> .....	<b>7</b>
1.4.1 Brief Introduction of Several Methods .....	7
1.4.2 Liquid Acid Catalysts .....	9
1.4.3 Solid Acid Catalysts .....	9
<b>1.5 Solid Acid Catalysts in FFA Reduction of Biodiesel</b> .....	<b>14</b>
1.5.1 Esterification .....	14
1.5.2 Application of Solid Acid Catalysts in Esterification .....	16
1.5.3 Application of Solid Superacid Catalysts in Esterification .....	19
<b>1.6 Purpose and Design of the Thesis</b> .....	<b>22</b>
1.6.1 Purpose of the Thesis .....	22
1.6.2 Theory of the Experiment .....	22
1.6.3 Scheme of the Experiment .....	23
<b>References:</b> .....	<b>23</b>
<b>CHAPTER 2 COMPARISON AMONG SEVERAL SYSTEMS FOR FFA REDUCTION OF BIODIESEL</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2 Experiments</b> .....	<b>28</b>
2.2.1 Materials and Reagent .....	28
2.2.2 Instrument .....	29
2.2.3 Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Solid Acid .....	29
2.2.4 Reaction Systems .....	30

<b>2.3 Methanol System .....</b>	<b>31</b>
2.3.1 Sulfuric Acid as Catalyst.....	31
2.3.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Solid Acid as Catalyst.....	36
<b>2.4 System of Sulfuric Acid Catalyst .....</b>	<b>38</b>
2.4.1 Methanol .....	38
2.4.2 Glycerol.....	38
<b>2.5 System of n-Butanol .....</b>	<b>40</b>
<b>Brief Summary .....</b>	<b>41</b>
<b>References.....</b>	<b>42</b>
 <b>CHAPTER 3 PREPARATION OF <math>\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2</math> SOLID ACID AND USED AS CATALYST IN GLYCEROL SYSTEM.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Preparation Methods of <math>\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2</math> Solid Acid .....</b>	<b>44</b>
3.2.1 Co-precipitation .....	44
3.2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Adding Si.....	44
3.2.3 Prepared with Different Calcined Temperature.....	45
3.2.4 Prepared with Different Concentration of Sulfuric Acid.....	45
3.2.5 Prepare $\text{Zr}(\text{OH})_4$ with the Method of m- $\text{ZrO}_2$ .....	45
3.2.6 Hydrothermal Synthesis .....	45
<b>3.3 The Effect of Process Parameter.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 The Effect of Temperature .....	46
3.3.2 The Effect of Alcohol:oil Ratio .....	47
3.3.3 The Effect of Catalyst Amount.....	48
3.3.4 The Effect of Reaction Time .....	48
3.3.5 The Effect of Water Contained.....	49
<b>3.4 The Effect of Different Methods of Preparing <math>\text{Zr}(\text{OH})_4</math> .....</b>	<b>52</b>
3.4.1 The Effect of Disposals of $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .....	52
3.4.2 The Effect of Preparing Methods .....	53
<b>3.5 Comparison of Catalyze Performance Among Catalysts Contained Si .....</b>	<b>54</b>
<b>3.6 The Effect of Calcined Temperature of Catalysts .....</b>	<b>55</b>
<b>3.7 The Effect of Different Concentration of Sulfuric Acid.....</b>	<b>56</b>
<b>3.8 Preparation of Biodiesel by Oil with FFA Reduced .....</b>	<b>57</b>
3.8.1 Dodecanoic Acid- Soybean Oil as Raw Material .....	57
3.8.2 Waste oil as Raw Material.....	57



<b>Brief Summary .....</b>	<b>58</b>
<b>References .....</b>	<b>59</b>
<b>CHAPTER 4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> SOLID ACID CHARACTERAZATION .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Brief Introduction of Characterazation Methods .....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Study on morphology .....	61
4.2.2 TG-DTA Analysis .....	62
4.2.3 IR Analysis .....	62
4.2.4 NH <sub>3</sub> -TPD Analysis .....	62
<b>4.3 Result and Discussion .....</b>	<b>63</b>
4.3.1 XRD Analysis .....	63
4.3.2 IR Analysis .....	68
4.3.3 BET Analysis .....	70
4.3.4 SEM Characterazation .....	71
4.3.5 TEM Characterazation .....	76
4.3.6 TG-DTA Characterazation .....	76
4.3.7 NH <sub>3</sub> -TPD Characterazation .....	81
<b>Brief Summary .....</b>	<b>88</b>
<b>References .....</b>	<b>89</b>
<b>CHARPER 5 CONCLUSION .....</b>	<b>91</b>
<b>PUBLICATIONS .....</b>	<b>92</b>
<b>ACKNOWLEDGMENT .....</b>	<b>93</b>

## 摘 要

本文在对以甲醇为酯化剂的系列酯化反应和以浓硫酸为催化剂的系列酯化反应进行相关研究的基础上, 采用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸代替硫酸作为催化剂, 并以甘油作为酯化剂, 在酸值为  $30\text{mgKOH/g}$  的月桂酸—大豆油混合液模拟生物柴油的原材料中进行催化剂的性能评价, 讨论了反应温度、时间、醇油比、催化剂用量、含水量对油脂脱酸反应的影响, 找到适合的反应工艺条件。

研究了不同制备方法对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸在酯化脱酸反应中催化性能的影响。催化剂前体经过真空干燥处理所制得的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸, 含硅量为 1.5% 的固体酸, 煅烧温度为 973K 和 1003K、煅烧时间为 2h 的固体酸等具有较好的催化性能, 一般在 2h 内, 均可使油脂酸值降到  $3\text{mgKOH/g}$ 。脱酸后产物与甲醇进行酯交换反应, 生物柴油的产率可达 90% 以上, 选择性近 100%。

以双流共沉淀法制备  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸为基础, 考察不同制备方法对固体酸的结构组成和性质的影响, 结合 XRD、IR、BET、SEM、TEM、TG-DTA、 $\text{NH}_3$ -TPD 等分析手段, 考察了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸的催化活性和晶型、比表面积、含硫量、热稳定性及酸性位之间的关系。发现经 923K 煅烧的固体酸大多呈  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  结构, 而经真空干燥处理的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸含有亚稳态的  $\beta\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2$  晶型, 使固体酸具有易生成 B 酸中心的分子结构。加入适量的硅有利于固体酸酸性位数量增多和酸强度的提高。催化性能较好的固体酸含硫量较高, 但比表面积都很小。以  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  晶体为主、掺杂少量  $\text{ZrO}_2$  的固体酸或者是晶型为  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  的固体酸, 其酸性位数量越多、酸强度越大时, 催化性能也越好; 而  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  晶体含量很少、以单斜  $\text{ZrO}_2$  晶体为主的固体酸虽然具有较大的酸性位数量和酸强度, 但由于含硫量的大量减少而使催化性能减弱。

**关键词:** 固体酸 生物柴油 酯化脱酸

## Abstract

Based on a series of esterification using methanol as esterifiable reagent or (and) sulfuric acid as catalyst, we studied the FFA (free fatty acid) reduction from mixture of soybean oil and lauric acid, which simulated the raw materials producing biodiesel, using  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid instead of sulfuric acid as catalyst, glycerol instead of methanol as the esterifiable reagent. Process parameters such as reaction temperature, the molar ratio of alcohol, types of alcohol, acid catalyst amount, reaction time, and free fatty acids level were investigated to determine the best strategy for converting the FFA to usable esters.

The effect of different methods of preparing  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid on the reaction was studied. Some  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts, such as drying in vacuum stove, concluding certain silicon, or calcined with the temperature 973K and 1003K in 2h, et al. exhibited better performance in esterification. The product transesterification with methanol gave 90% yields of biodiesel; the selectivity was nearly 100%. The  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid's catalytic activity was evaluated by acid-base titration.

The  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts prepared by different methods, compared with each other especially with Co-precipitation, was characterized by using XRD, IR, BET surface area, SEM, TEM, TG-DTA, ammonia-TPD to study the relation between catalytic activity and their crystal types, BET surface area, proportion of sulfur, thermal stability and acidity.

The characterization result showed that the  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts, when calcined with the temperature 923K, mostly behaved as  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  crystal type; the ones calcined in vacuum stove, besides mainly  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , they contained some  $\beta\text{-Zr}(\text{SO}_4)_2$  crystal type, which was a kind of sub-stability crystal, improving the catalytic activity of the solid acid. The higher proportion of sulfur the solid acid own, the better catalytic activity they had, although they all have very small BET Surface

area. While  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts behaved as single  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , or mainly  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  contained some  $\text{ZrO}_2$ , it showed that the more acidity the solid acid had, the better catalytic activity they behaved, and so was the acidity intensity. But while the solid acid composed with pure  $\text{ZrO}_2$ , or mainly  $\text{ZrO}_2$  and small amount of  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , the situation was opposite, the catalysts had the much more acidity, but they behaved the worse catalytic activity in the reaction.

**Key words:** solid acid, biodiesel, FFA reduction

# 第一章 绪论

## 第一节 生物柴油的前景及合成研究进展

生物柴油，广义上讲包括所有用生物质为原料生产的替代燃料，是生物质能的一种形式。狭义的生物柴油又称燃料甲酯、生物甲酯或酯化油脂，是通过以不饱和油酸 C18 为主要成分的甘油酯类油脂与低碳醇经酯交换反应获得的，其主要成分是脂肪酸甲酯，具有与石油柴油相近的性能。其原料来源广泛，可再生资源如大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工业微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油甚至一些油籽和树种，含有丰富的脂肪酸甘油酯类，都适合作为生物柴油的来源。生物柴油因具有低硫量、低芳烃含量、极好的润滑性、可再生、对环境友好等优点而备受关注<sup>[1]</sup>。大力发展生物柴油有着多方面的意义：

**(1) 缓解能源紧缺难题** 随着世界经济的发展，化石燃料已经不能满足世界经济发展的需要。据专家估测，未来的 80—100 年间，原油资源将会逐渐枯竭。未来世界各国对石油能源的争夺将更为激烈，建立战略储备不能从根本上解决石油资源短缺问题。在我国，随着经济的高速发展，能源消耗巨大。目前我国煤炭年产量已逼近 20 亿吨，能源自给率高于 90%，但石油的年进口量 1.4 亿吨，进口依存度达 46%。许多政治、经济和外交的努力均围绕着发展与反遏制这个战略核心不停地运作，我们应该尽量立足于自己，减少受制于人。因此生物柴油必将有广阔的市场空间。

**(2) 充分利用可再生资源** 国内也已研制成功利用菜籽油、大豆油、米糠油脚料、工业猪油、牛油及野生植物小桐籽油等作原料，经预酯化、再酯化甩干生产生物柴油的工艺。高品质的原料是生产高品质生物柴油和取得高收率的基本保证。由于双低菜籽油生产的生物柴油含硫量低，从而使该菜籽油生物柴油具有好的排放标准，因此目前在欧洲普遍栽种双低菜籽。就目前而言，每公顷土地可生产约 30 吨菜籽（含油量约 40%）。我国有很多地区油菜籽种植面积很大，在加工传统的食用油的同时不失时机地开发生产生物柴油燃料是油菜籽利用的一个重要方向，但这些原料价格高，且容易与粮食争地。因此我国发展生

物柴油的原料资源优势和特点是利用草本和木本油料植物<sup>[2]</sup>。作为木本油料资源的黄连木、乌桕、油桐、麻疯树等十分丰富，但现有的资源没有充分开发利用。它们具有野生性，耐旱、耐贫瘠，不与粮食生产争地，在占我国国土总面积约 69%的山地、高原和丘陵等地域都能很好地生长，而且其采集需要大量劳动力，合乎我国国情。结合我国西部退耕还林生态工程，大面积营造生物柴油资源林，提供廉价的生物柴油原料，既可变荒山劣势为优势，同时又为我国农民、林业工人增收，这将是发展生物柴油的重要特色。另外，我国有丰富的植物油及动物油脂资源，我国每年豆油产量达 6000 万吨，而且饭店产生大量的煎炸油，如加以充分利用，有很大的发展空间。据资料显示<sup>[3]</sup>，北京市内的饭馆一天就可以产生废油脂 20 吨(年产 7000 多吨)；南京市现有饮食、食品加工和屠宰企业 1 万多家，每天排放数百吨污水，其中一年产生近 5000 吨废油脂。由于每年产生这么多的废油无法利用，造成的巨大污染现今已影响到人们健康，采用一种更有效的利用方法成为当今研究人员亟待解决的科研问题。

**(3) 环保意义** 目前世界每年新车产量大约 5 000 万辆，全世界机动车保有量大约 7.5 亿辆。随着汽车工业的快速发展，汽油和柴油的用量随汽车保有量的增加而增加，同时也带来了汽车尾气污染等问题。近 20 年来，虽然在改善油品燃烧过程、尾气净化等方面都取得了很大进展，但仍然不能满足要求。我国目前的车用无铅汽油和柴油标准介于世界燃油规范 I 类油和 II 类油水平之间，要满足汽车达到欧洲 I 类排放标准都困难。炼油企业为了向市场提供清洁油品使燃烧柴油尾气排放达到标准要求，需要采取以下三种措施：一是要有性能优异的深度加氢脱硫催化剂，以脱除难以加氢脱硫的 4, 6-二甲基苯并噻吩等芳香基硫化合物；二是要有抗硫的贵金属芳烃饱和催化剂，能使芳烃加氢饱和在较低压力下进行，以节省投资；三是要有提高十六烷值的工艺。而生物柴油以其优异的环保性能可很容易达到“世界燃油规范”的柴油 II、III 类标准要求。按化学成分分析，生物柴油燃料是一种脂肪酸甲酯，它是通过以不饱和油酸 C18 为主要成分的甘油酯分解而获得的。与常规柴油相比，生物柴油具有下述无法比拟的性能：

具有优良的环保特性，主要表现在由于生物柴油中硫含量低，使得二氧化硫和硫化物的排放低，可减少约 30%（有催化剂时为 70%）；生物柴油中不含

会对环境造成污染的芳香族烷烃,因而废气对人体的损害低于柴油。检测表明,与普通柴油相比,使用生物柴油可降低 90%的空气毒性,降低 94%的患癌率;由于生物柴油含氧量高,燃烧时排烟少,一氧化碳的排放与柴油相比减少约 10% (有催化剂时为 95%);生物柴油的生物降解性高,它具有较好的低温发动机启动性能,无添加剂冷滤点达 253K;具有较好的润滑性能,使喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率降低,使用寿命增长;具有较好的安全性能,由于闪点高,生物柴油不属于危险品,因此,在运输、储存、使用方面的便利是显而易见的;具有良好的燃烧性能,十六烷值高,使其燃烧性好于柴油,燃烧残留物呈微酸性使催化剂和发动机机油的使用寿命加长;具有可再生性能,作为可再生能源,与石油储量不同,其通过农业和生物科学家的努力,可供应量不会枯竭。

生物柴油的优良性能使得采用生物柴油的发动机废气排放指标不仅满足目前的欧洲 II 号标准,甚至可以满足随后即将在欧洲颁布实施的更加严格的欧洲 III 号排放标准。而且由于生物柴油燃烧时排放的二氧化碳远低于该植物生长过程中所吸收的二氧化碳,从而改善由于二氧化碳的排放而导致的全球变暖这一有害于人类的重大环境问题。因而生物柴油是一种真正的绿色柴油。

我国“十五”纲要提出要发展各种石油替代品,将发展生物液体燃料确定为国家产业发展的方向。生物柴油作为一种优质的生物液体燃料,它的发展将对我国能源安全、环境保护以及农业产业结构调整等方面起重要作用。中国工程院组织了“我国生物柴油产业发展座谈会”和“生物柴油植物原料发展研讨会”。来自科技部、农业部、国家发改委和国资委等部门的相关负责人都表示,将努力贯彻国务院领导关于发展生物替代燃料的指示,大力支持发展生物柴油产业。2004 年科技部高新技术和产业化司正在启动“十五”国家科技攻关计划项目“生物燃料油技术开发”项目,其中也包括了生物柴油技术开发的内容。

## 第二节 生物柴油的合成研究进展

生物柴油的主要成分是软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等长链饱和与不饱和脂肪酸同甲醇或乙醇所形成的酯类化合物<sup>[4]</sup>。油类与醇在催化剂存在的条件下,发生酯交换反应,利用甲氧基取代长链脂肪酸上的甘油基,将甘油酯断裂为三个长链脂肪酸甲酯,从而减短碳链长度,降低油料的粘度,改善油料的流

动性和汽化性能，达到作为燃料使用的要求。合成生物柴油有掺和法、微乳化法、高温裂解法、酯交换法等。

### 1.2.1 掺和法

掺和法即将天然油脂与柴油、溶剂或醇类直接混合，目的是降低其密度、粘度，提高挥发度，可以直接使用在发动机中，并且有效改善排放性能。Ziejewski 等人将葵花籽油与柴油以 1: 3 的体积比混合，但粘度较高；对红花油与柴油的混合物进行试验则得到了令人满意的结果，但是在长期的使用过程中该混合物仍会导致润滑油变浑<sup>[5]</sup>。该方法工艺简单，但长期使用后发现经稀释后的植物油在使用中会发生积碳结焦现象，从而造成喷孔堵塞<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 微乳化法

微乳化是利用乳化剂将植物油分散到粘度较低的溶剂中，从而将植物油稀释，降低粘度，以满足柴油机燃料的要求。Ziejewski 等以冬化葵花籽油、甲醇及正丁醇制成乳状液，在 200h 的实验室耐久性测试中取得积极成果<sup>[7]</sup>。Neuma 等使用表面活性剂、助表面活性剂、水、炼制柴油和大豆油为原料，开发了性质与柴油最为接近可替代柴油的新微乳状液体系<sup>[7]</sup>。微乳化的形成机理不相同，微乳化方法受到环境的限制，环境条件的变化会引起破乳现象的发生，从而使微乳燃料的性质不稳定，不能达到普遍使用的目的。

### 1.2.3 高温裂解法

热解是在温度较高的工艺条件下把植物油的长链分子断裂成短链分子，从高分子有机物转化为结构相对简单的碳氢化合物。最早对植物油进行热裂解的目的是为了合成石油。Schwab 等对大豆油热裂解的产物进行了分析，发现裂解产物的粘度低于普通大豆油，但还是远高于普通柴油的粘度值；在十六烷值和热值等方面，大豆油裂解产物与普通柴油基本相近<sup>[7]</sup>。1993 年，Piocch 等对催化裂解椰油和棕榈油生成生物柴油进行了研究<sup>[8]</sup>，得到的生物柴油与普通柴油的性质非常相近。但热解工艺复杂，设备庞大，使生产成本大大增加。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库